

SUBSTITUENTEN – EFFEKTE IN DEN  
RADIKALKATIONEN VON ALKYLHALOGENIDEN,  
BENZOCYCLOALKENEN UND  
6 – ALKYL SUBSTITUIERTEN FULVENEN

GEKUERZTE FASSUNG ZUR

INAUGURAL – DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER WUERDE EINES DOKTORS DER PHILOSOPHIE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN

FAKULTAET DER UNIVERSITAET BASEL

VON

FRANZ BROGLI  
AUS WITTNAU / AG

1974

VBC – DRUCKEREI

BASEL

1976



SUBSTITUENTEN-EFFEKTE IN DEN RADIKALKATIONEN VON

ALKYLHALOGENIDEN, BENZOCYCLOALKENEN UND

6-ALKYLSUBSTITUIERTEN FULVENEN

Gekürzte Fassung der

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

FRANZ BROGLI

aus Wittnau (Kt. Aargau)

Basel 1976

VBC Druckerei



Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
auf Antrag der

Herren Professoren

Dr. E. Heilbronner

Dr. M. Jungen

Basel, den 12. Februar 1974

Prof. Dr. E. Kellenberger

Dekan

Herrn Franz Brogli wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 12. Februar 1974 erlaubt, diese gekürzte Fassung seiner am 12. Februar 1974 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

Substituenten-Effekte in den Radikalkationen von Alkylhalogeniden, Benzocycloalkenen und 6-alkylsubstituierten Fulvenen

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separata aus:

Helv. Chim. Acta Bd. 54, Heft 5, S. 1423; 1971

Chem. Ber. Bd. 106, Heft 3, S. 961; 1973

Angew. Chemie Bd. 85, Heft 9, S. 414; 1973



## ZUSAMMENFASSUNG

An Hand von alkylsubstituierten Halogenen und Fulvenen werden die elektronischen Mechanismen diskutiert, die zur Verkleinerung der "lone pair"-(bzw.  $\pi$ -)Ionisationspotentiale bezüglich des Substituenten Wasserstoff führen ( $\Delta I(R)$ ). Unter Voraussetzung von Koopmans' Theorem<sup>1</sup> lässt sich im Rahmen einer Störungsrechnung (Mehrelektronentheorie) die Änderung des Ionisationspotentials  $\Delta I(R)$  in einen induktiven ( $\delta\epsilon^{\text{ind}}$ )<sup>2</sup> und einen (hyper-)konjugativen ( $\delta\epsilon^{\text{konj}}$ )<sup>2</sup> Beitrag zerlegen.

Franck-Condon-Faktoren<sup>3</sup> und Aufspaltung der np-("lone pair"-) Banden in Alkylhalogeniden (Spin-Bahn Kopplung) lassen sich befriedigend mit einem einfachen Einelektronenmodell beschreiben. Dieses liefert ausserdem qualitative Aussagen über das Ausmass der Konjugation von Alkylgruppe und Halogenatom. In geeigneten Systemen (Symmetrie) können induktiver und konjugativer Effekt separat bestimmt werden. Für eine Methylgruppe beträgt der Anteil der Konjugation (CH-Hyperkonjugation) ein Drittel der gesamten Verschiebung  $\Delta I(\text{CH}_3)$  und ist praktisch unabhängig vom Halogenatom. In tertiären Halogenverbindungen ist die Konjugation grösser als in den entsprechenden Methylhalogeniden; d.h. C-C-Hyperkonjugation stabilisiert ein Radikalkation besser als CH-Hyperkonjugation.

Innerhalb dieses Modells üben Alkylgruppen einen positiven induktiven Effekt auf die Halogen-np- (bzw. Fulven- $\pi$ -) Orbitale aus. Einer Methylen-Gruppe in einem dreigliedrigen Ring (Cyclopropen, Benzocyclopropen) muss dagegen ein negativer induktiver Einfluss zugeordnet werden, der jedoch bei symmetrischen Orbitalen ( $b_1$ ) durch Hyperkonjugation überkompensiert wird und im Gesamten zu einer Destabilisierung des obersten besetzten Orbitals führt.

Zur Deutung der Photoelektronen-Spektren<sup>4</sup> von 6-Alkyl-Fulvenen genügt ein Modell, das nur induktive und hyperkonjugative Parameter zulässt, nicht mehr. Da das oberste besetzte Orbital ( $1a_2$  im Fulven) im Fünfring lokalisiert ist (auch bei unsymmetrischer Substitution), findet im Radikalkation ( $\tilde{X}^2A_2$ ) eine beträchtliche Elektronenreorganisation statt,

welche zum Versagen von Koopmans' Theorem führt. Dieser Prozess, der die positive Ladung auf das ganze Molekül (inkl. Alkylgruppen) verteilt, ist zum grossen Teil für die starke Verschiebung der ersten Bande in den Photoelektronen-Spektren verantwortlich.

- 1 T. Koopmans, *Physica* 1, 104 (1934);  
W.G. Richards, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 2, 419 (1969)
- 2 R.W. Taft, "Separation of Polar, Steric and Resonance Effects in Reactivity". In "Steric Effects in Organic Chemistry". Ed. M.S. Newman, John Wiley, New York 1956;  
R.S. Mulliken, *J. chem. Phys.* 1, 492 (1933), 3, 520 (1935),  
7, 339 (1939);  
R.S. Mulliken, C.A. Rieke und W.G. Brown, *J. Amer. chem. Soc.* 63,  
41 (1940)
- 3 J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* 21, 536 (1925);  
E.U. Condon, *Phys. Rev.* 32, 858 (1928)
- 4 D.W. Turner and M.I. Al-Joboury, *J. chem. Phys.* 37, 3007 (1962);  
D.W. Turner, *Proc. Roy. Soc. A* 307, 15 (1968);  
D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker and C.R. Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley Interscience, London 1970

## CURRICULUM VITAE

Am 1. Februar 1945 wurde ich, Franz Brogli, als Sohn des Wilhelm Brogli und der Anna Brogli, geborene Sacher, in Zuzgen, Kt. Aargau, geboren. Von 1952 bis 1957 besuchte ich die Primarschule in Zuzgen, anschliessend drei Jahre die Sekundarschule in Zeiningen und zwei Jahre die Bezirksschule in Möhlin. 1962 trat ich ins Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium Basel ein, wo ich mir im Frühling 1966 das Maturitätszeugnis (Typus C) erwarb. Im Sommersemester 1966 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und schloss mein Grundstudium im Herbst 1970 mit dem Chemie-Diplom ab.

Seit Anfang 1971 arbeitete ich an der Universität Basel unter der Leitung von Prof. Dr. Edgar Heilbronner an der vorliegenden Promotionsarbeit. Seit 1973 bin ich verheiratet.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika der Herren Dozenten:

H. Balli, E. Baumgartner, M. Brenner, R. Conzelmann, H. Erlenmeyer, S. Fallab, F. Gerson, R. Gleiter, C.A. Grob, E. Haselbach, E. Heilbronner, P. Hemmerich, P. Huber, M. Jungen, Th. Kaden, H. Kuhn, E. Miescher, H. Nüesch, C. Pascual, A. Portmann, C. Prijs, P. Schiess, G. Schwarz, H.G. Seiler, H. Siegel, P.A. Straub, Ch. Tamm, R. Wagner und R.F. Zürcher.





